

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/058893 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 67/04
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016642
(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-376718
2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP];
〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 有竹 利行 (ARITAKE, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒526-0023 滋賀県長浜市三
- (74) 代理人: 鎌田 文二, 外 (KAMADA, Bunji et al.); 〒542-0073 大阪府大阪市中央区日本橋一丁目 18 番 12 号 Osaka (JP).
(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
添付公開書類:
— 国際調査報告書
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 2004/058893 A1

(54) Title: POLYLACTIC ACID POLYMER COMPOSITION FOR THERMOFORMING, POLYLACTIC ACID POLYMER SHEET FOR THERMOFORMING, AND THERMOFORMED OBJECT OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: 熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物、熱成形用ポリ乳酸系重合体シート、及びこれを用いた熱成形体

(57) Abstract: A polylactic acid polymer composition for thermoforming which retains impact resistance and heat resistance and has satisfactory moldability in thermoforming. The polylactic acid polymer composition for thermoforming comprises a mixture of a substantially noncrystalline polylactic acid polymer and a crystalline polylactic acid polymer, the amount of the noncrystalline polylactic acid polymer being larger than 50% of the amount of the crystalline polylactic acid polymer.

(57) 要約: 耐衝撃性及び耐熱性を保持すると共に、熱成形時の成形加工性が良好な熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物、及び熱成形用ポリ乳酸系重合体シート、並びにこの熱成形用ポリ乳酸系重合体シートを用いた熱成形体を提供するためにこの発明は、実質的に非晶性のポリ乳酸系重合体と結晶性のポリ乳酸系重合体の混合物であって、非晶性ポリ乳酸系重合体の割合が、結晶性ポリ乳酸の重合体量の 50% より多い熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物を用いる。

明 細 書

熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物、熱成形用ポリ乳酸系重合体シート、及びこれを用いた熱成形体

技術分野

この発明は、熱成形用生分解性樹脂組成物、この組成物を用いた熱成形用シート及びそのシートを用いた熱成形体に関する。

背景技術

各種商品の展示包装用に広く用いられているプリスター加工品や箱形折り曲げ加工品、シェル状包装ケース等は、所定の樹脂製シートを真空成形、圧空成形、熱折り曲げ成形等の熱成形方法で成形して作られるのが一般的である。また、コンビニエンスストア等で使用されている惣菜や、野菜、サンドイッチ、弁当等の食品容器も、同様の熱成形方法で成形して作られるのが一般的である。

そして、これらのプリスター加工品、箱形加工品、シェル状包装ケース、上記食品容器等は、包装体を通して中の商品を透視できるように、透明なものが好まれる。このような点から、実際に用いられるプリスター加工品等用の素材シートとしては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン等のシートが多用されている。

しかし、これらの材料は化学的、生物的に安定なため自然環境下に放置されてもほとんど分解されることなく残留、蓄積される。このため、これらは自然環境中に散乱して動植物の生活環境を汚染するだけでなく、ゴミとして埋め立てられた場合にもほとんど分解せずに残り、埋め立て地の寿命を短くするという問題がある。

これに対し、環境保護の観点から、近年においては、生分解性の材料の研究、開発が活発に行われている。そして、その注目されている生分解性の材料の1つとして、ポリ乳酸系樹脂がある。このポリ乳酸系樹脂は、生分解性であるので、土中や水中で自然に加水分解が進行し、微生物により無害な分解物となる。また、燃焼熱量が小さいので焼却処分を行ったとしても炉をいためない。さらに、出発原料が植物由来であるため、枯渇する石油資源から脱却できる等の特長も有している。

ところが、上記ポリ乳酸系樹脂は耐熱性が低く、ポリ乳酸系樹脂製シート及びその成形体を貯蔵や輸送する場合、貯蔵庫や輸送中のトラック、また船の内部は夏期等になると高温に達することも少なくないため、変形や融着等の問題が発生することがあった。

更に、ポリ乳酸系重合体は脆さを有しており、シート状等の形態ではそのままでは使用し難い。

これらに対し、ポリ乳酸系シートを2軸に延伸し、所定の配向を施すことにより、透明性、耐衝撃性、耐熱性に優れたブリスター用シート及び成形品を得ることができる旨が知られている（特許文献1）。

ところで、上記の特許文献1において、使用されるポリ乳酸のDL比は、100/0～0/100の全ての組成が使用できる旨の記載があるが（特許文献1 段落[0020]）、上記の所定の配向を施すためには、ポリ乳酸が結晶化している必要がある。実際のところ、D体又はL体の一方がほとんどを占める組成でないと、結晶性を示さないことは当業者では知られたことであり、この特許文献1の実施例において、D/L比が4～5/96～95のポリ乳酸を用いていることから、上記の特許文献1は結晶化したポリ乳酸を使用していると考えられる。

また、所定の面配向度（ ΔP ）、及び結晶融解熱量（ ΔH_m ）と結晶化熱量（ ΔH_c ）の関係を有するポリ乳酸を用いることにより、耐衝撃性や耐湿熱性の優れた成形体を得ることができる旨が知られている（特許文献2）。このポリ乳酸は、 ΔH_m や ΔH_c を有することから、結晶性を有する。

（特許文献1；特開平8-73628号公報（請求項1、段落[0077]等参照、特許文献2；特開平9-25345号公報（請求項1、段落[0048]等参照）

発明の開示

しかしながら、上記の特許文献1や特許文献2に開示されているポリ乳酸を用いて熱成形体を製造する場合、十分な耐衝撃性や耐熱性を発揮させるためには、成形体の厚みを厚くする必要がある場合がある。そして、十分な厚みを有する上記ポリ乳酸からなるシートを用いて熱成形を行う場合、耐衝撃性や耐熱性は保持されるものの、熱成形における加圧圧力がより大きくなり、成形加工性に問題が生じやすい。

そこでこの発明は、耐衝撃性及び耐熱性を保持すると共に、熱成形時の成形加工性が良好な熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物、及び熱成形用ポリ乳酸系重合体シート、並びにこの熱成形用ポリ乳酸系重合体シートを用いた熱成形体を提供することを目的とする。

この発明は、実質的に非晶性のポリ乳酸系重合体と結晶性のポリ乳酸系重合体の混合物であって、非晶性ポリ乳酸系重合体の割合が、結晶性ポリ乳酸の重合体量の50%より多い熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物を用いることにより、上記課題を解決したので

ある。

また、この熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物として、L-乳酸とD-乳酸の含有率（L体（％）：D体（％））が92：8～8：92の実質的に非晶性のポリ乳酸系重合体、及び、L-乳酸とD-乳酸の含有率（L体（％）：D体（％））が94：6以上、又は6：94以下の上記結晶性のポリ乳酸系重合体を用い、この実質的に非晶性のポリ乳酸系重合体100重量部に対し、この結晶性のポリ乳酸系重合体を10～200重量部を含有させた組成物を用いた熱成形用ポリ乳酸系重合体シートを用いることにより、上記課題を解決したのである。

実質的に非晶性のポリ乳酸系重合体と結晶性のポリ乳酸系重合体の混合物を用いるので、結晶性のポリ乳酸系重合体が有する耐衝撃性及び耐熱性を発揮することができると共に、非晶性のポリ乳酸系重合体により、柔軟性が付与され、熱成形時の成形加工性が良好となる。

また、熱成形用ポリ乳酸系重合体シートを用いて、熱成形体を得る際、成形温度を下記（１）の条件を満たすようにすることにより、賦型性と耐熱性、耐衝撃性が十分に付与された熱成形体を得ることができる。この熱成形体は、プリスター容器、食品包装容器、シェル状包装ケースに好適に使用できる。

（１）熱成形用ポリ乳酸系重合体シートを昇温したとき、ガラス転移温度から上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの成形温度までの温度範囲における融解熱量を ΔH_{mf} としたとき、 $0.005 < \Delta H_{mf} / \Delta H_m < 0.5$ を満たす成形温度。

図面の簡単な説明

図１はこの発明にかかる熱成形用ポリ乳酸系重合体シートのDSCチャート、図２（a）は実施例で作製した食品容器の平面図、（b）は（a）の側面図、（c）は実施例で作製したプリスター容器の平面図、（d）は（c）の側面図、（e）は実施例で作製したシェル状包装ケースの平面図、（f）は（e）の側面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下において、この発明について詳細に説明する。

この発明にかかる熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物は、実質的に非晶性のポリ乳酸系重合体（以下、「A樹脂」と略する。）と結晶性のポリ乳酸系重合体（以下、「B樹脂」と略する。）の混合物であって、A樹脂の割合が、B樹脂の重合体量の50％より多い

組成物である。

上記A樹脂及びB樹脂を構成するポリ乳酸系重合体としては、構造単位がL-乳酸又はD-乳酸であるホモポリマー、すなわち、ポリ(L-乳酸)又はポリ(D-乳酸)、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸の両方である共重合体、すなわち、ポリ(DL-乳酸)や、これらの混合体があげられる。

上記ポリ乳酸系重合体の重合法としては、縮重合法、開環重合法等公知のいずれの方法を採用することができる。例えば、縮重合法ではL-乳酸又はD-乳酸、あるいはこれらの混合物を、直接脱水縮重合して任意の組成を有するポリ乳酸系樹脂を得ることができる。

また、開環重合法では乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用いながら、適宜選択された触媒を使用してポリ乳酸系重合体を得ることができる。ラクチドにはL-乳酸の2量体であるL-ラクチド、D-乳酸の2量体であるD-ラクチド、さらにL-乳酸とD-乳酸からなるDL-ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の組成、結晶性を有するポリ乳酸系重合体を得ることができる。

さらに、耐熱性向上等の必要に応じて、少量の共重合成分を添加することもでき、テレフタル酸等の非脂肪族ジカルボン酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の非脂肪族ジオール等を用いることもできる。

さらにまた、分子量増大を目的として、少量の鎖延長剤、例えばジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物等を使用することもできる。

上記ポリ乳酸系重合体は、さらに α -ヒドロキシカルボン酸等の他のヒドロキシカルボン酸単位との共重合体であっても、脂肪族ジオール/脂肪族ジカルボン酸との共重合体であってもよい。

上記の他のヒドロキシカルボン酸単位としては、乳酸の光学異性体(L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸)、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ3,3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類があげられる。

上記のポリ乳酸系重合体に共重合される脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等があげられる。

また、脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等があげられる。

この発明に使用されるポリ乳酸系重合体の重量平均分子量の好ましい範囲としては、6万～70万であり、より好ましくは、6万～40万、とくに好ましくは6万～30万である。重量平均分子量が6万より小さいと機械物性や耐熱性等の実用物性がほとんど発現せず、一方、70万より大きいと熔融粘度が高すぎ成形加工性に劣る場合がある。

上記A樹脂、すなわち、実質的に非晶性のポリ乳酸系重合体のL-乳酸とD-乳酸との含有率は、L体(%)：D体(%)で92：8～8：92がよく、91：9～9：91が好ましい。上記範囲を外れると、ポリ乳酸系重合体に結晶性が生じ、得られる熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物からなる熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの熱成形において、十分な賦型性を付与できない場合がある。

また、上記B樹脂、すなわち、結晶性のポリ乳酸系重合体のL-乳酸とD-乳酸との含有率は、L体(%)：D体(%)で、94：6以上又は6：94以下がよく、94.5：5.5以上又は5.5：94.5以下が好ましい。上記範囲を外れると、ポリ乳酸系重合体が非晶性になりやすく、得られる熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物に十分な耐衝撃性と耐熱性を付与できなくなる傾向が生じる。

上記A樹脂とB樹脂との混合比は、A樹脂100重量部に対し、B樹脂10～200重量部がよく、20～100重量部が好ましい。10重量部より少ないと、得られる熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物に十分な耐衝撃性と耐熱性を付与できなくなる傾向が生じる。一方、200重量部より多いと、得られる熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物からなる熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの熱成形において、十分な賦型性を付与できない場合が生じる。

上記熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物には、A樹脂及びB樹脂に加えて、ポリ乳酸系重合体以外の脂肪族系ポリエステルを加えることができる。上記A樹脂とB樹脂との合計量100重量部に対し、上記ポリ乳酸系重合体以外の脂肪族系ポリエステルの添加量は、0.1～10重量部がよく、0.5～7重量部が好ましい。この範囲を満たすことにより、透明性、成形性を大きく損なうことなく耐衝撃性を更に付与することができる。上記ポリ乳酸系重合体以外の脂肪族系ポリエステルが0.1重量部未満では、耐衝撃性改良効果は不十分となる傾向にあり、一方、10重量部を越えると、透明性が必要な用途では、不十分な透明性しか得られない傾向となる。

上記ポリ乳酸系重合体以外の脂肪族系ポリエステルは、ガラス転移温度(T_g)が0℃

以下、融点（ T_m ）が60℃以上のポリ乳酸以外を主成分とする脂肪族ポリエステルが好ましい。

T_g が0℃を越えると、上記熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物から得られるシートの耐衝撃性の改良効果が不十分であり、また脂肪族ポリエステルの球晶結晶化により透明性が悪化する。 T_m が60℃未満では耐熱性に劣る。

このポリ乳酸系重合体以外の脂肪族ポリエステルとしては、例えば、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル、菌体内で生合成される脂肪族ポリエステル等が上げられる。

上記の脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステルは、脂肪族ジオールであるエチレングリコール、1,4-ブタンジオール及び1,4-シクロヘキサジメタノール等、脂肪族ジカルボン酸であるコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等の中から、それぞれ1種以上選んで縮重合して得られる。さらに、必要に応じてイソシアネート化合物等でジャンプアップして所望のポリマーを得ることができる。

上記の環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルとしては、環状モノマーである ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチルー δ -バレロラクトン等が代表的にあげられ、これらから1種以上選ばれて重合される。

上記の合成系脂肪族ポリエステルとしては、環状酸無水物とオキシラン類、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等との共重合体等があげられる。

上記の菌体内で生合成される脂肪族ポリエステルとしては、アルカリゲネスユートロファスを始めとする菌体内でアセチルコエンチームA（アセチルCoA）により生合成される脂肪族ポリエステルが知られている。この脂肪族ポリエステルは、主にポリ- β -ヒドロキシ酪酸（ポリ3HB）であるが、プラスチックとしての実用性向上の為に、吉草酸ユニット（HV）を共重合し、ポリ（3HB-co-3HV）の共重合体にすることが工業的に有利である。HV共重合比は一般的に0～40%である。更に長鎖のヒドロキシアлкаノエートを共重合しても良い。

上記のポリ乳酸系重合体以外の脂肪族ポリエステルの具体例としては、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリカプロラクトン、ポリグリコール酸、ポリエステルカーボネート、ポリ

ヒドロキシブチレートとポリヒドロキシバリレートの共重合体及びポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシヘキサノエートの共重合体からなる群から選択された少なくとも1種等をあげることができる。

この発明にかかる熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物を製造する方法としては、ブレンド法や押出・ペレット化法等を採用することができる。

上記ブレンド法は、熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物を構成する上記のA樹脂及びB樹脂と、必要に応じて耐衝撃改良剤としての上記ポリ乳酸系重合体以外の脂肪族ポリエステルや無機粒子等を十分乾燥し、ブレンダーにてペレット状にてブレンドし組成物とする方法である。

上記押出・ペレット化法は、まず、熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物を構成する上記のA樹脂及びB樹脂と、必要に応じて耐衝撃改良剤としての上記ポリ乳酸系重合体以外の脂肪族ポリエステルや、無機粒子等を十分乾燥し、押出装置に供給する。熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物は、L-乳酸構造とD-乳酸構造の組成比によって融点が変わることや、上記ポリ乳酸系重合体以外の脂肪族ポリエステルの融点と混合の割合を考慮して、適宜溶融押出温度を選択する。実際には、100～250℃が好ましい。次いで、ストランド状に押し出して、冷却しストランドカッターにて、ペレット状に切断し、所望の組成の熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物が得られる。

上記の2種類の方法のうち、分解による分子量の低下を考慮しなければならないが、均一に混合させるには、後者を選択する方がよい。

上記熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物には、諸物性を調整する目的で、熱安定剤、光安定剤、光吸収剤、可塑剤、無機充填材、着色剤、顔料等を添加することもできる。

上記ポリ乳酸系重合体組成物を使用して、熱成形用ポリ乳酸系重合体シートを製造する方法としては、押出し成形、キャスト成形等の一般的な方法を採用することができるが、生産効率の面から押出法が好ましい。また、必要に応じて、上記ポリ乳酸系重合体組成物を積層体の片層又は中間層として用い、印刷性や、ヒートシール性を持たせる目的で、他の生分解性樹脂組成物からなる層を積層してもよい。

上記他の生分解性樹脂組成物からなる層の厚みは、得られる積層体の成形性を損わない程度の厚みがよく、具体的には、全層に対して30%以下が好ましく、20%以下がより好ましい。30%より厚いと、熱成形時の成形性が十分でなくなる場合がある。

次に、上記熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物を用いて、上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートを製造する方法について、押出し成形法を用いた例で説明する。

まず、上記の熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物を十分に乾燥し、水分を除去した後、押出機で熔融し、ダイから押し出す。上記の熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物は、L-乳酸構造とD-乳酸構造の組成比によって融点が変わることや、脂肪族ポリエステルとの融点と混合の割合を考慮して、適宜、熔融押出温度を選択する。具体的には、100～250℃の温度範囲が好ましい。

また、成形性を損なわない範囲で、表面に印刷性やヒートシール性を付与する目的等で上記した他の生分解性樹脂組成物からなる層と積層する場合は、2又は3台以上のマルチマニホールド又はフィードブロックを用いて積層化し、スリット状のダイから2層以上の熔融シートとして押し出してもよい。その際、それぞれの層の厚みはメルトラインに設置したギアポンプ等の定量フィーダーによるポリマーの流量調節により設定することができる。

次いで、このダイから押し出された単層又は積層の熔融シートを、回転冷却ドラム上でガラス転移温度以下で急冷固化し、実質的に非晶質で未配向の熱成形用ポリ乳酸系重合体シートを得る。この際、この熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの平滑性や厚さ等を向上させる目的で、この熱成形用ポリ乳酸系重合体シートと回転冷却ドラムとの密着性を高める事が好ましい。その例として、静電印加密着法及び、又は液体塗布密着法があげられる。

このようにして得られた熱成形用ポリ乳酸系重合体シートは、そのままでは十分な耐衝撃性や耐熱性を付与できない。後述する成形法で熱成形体とする際に、この熱成形用ポリ乳酸系重合体シート中のB樹脂分を結晶化させることにより、耐衝撃性や耐熱性を発揮させることができるが、この熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの状態で耐衝撃性や耐熱性を付与させると、上記熱成形体に成形したときにも、十分な耐衝撃性や耐熱性を発揮させることができる。この具体的な方法としては、加熱及び徐冷することにより、熱成形用ポリ乳酸系重合体シート中のB樹脂分を結晶化させる方法や、一軸延伸又は二軸延伸することにより、上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シート中のB樹脂分を結晶化させ、かつ、配向させる方法があげられる。

上記二軸延伸を行った上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの配向の指標として、面配向度(ΔP)を用いることができる。この ΔP は、 $3.0 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$ が好ましく、 $3.0 \times 10^{-3} \sim 15 \times 10^{-3}$ がより好ましい。 3.0×10^{-3} より小さいと、耐熱性と耐衝撃性が損なわれる傾向がある。一方、 30×10^{-3} より大きいと、延伸の連続性を持続できなかつたり、上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの配向が大き

すぎて熱成形性が損なわれたりする傾向がある。

上記の ΔP の範囲を満たすためには、延伸条件として、少なくとも1軸方向に延伸温度 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、延伸倍率 $1.5 \sim 5$ 倍、延伸速度 $100 \sim 10,000\%$ /分とするのが好ましい。

この延伸された熱成形用ポリ乳酸系重合体シートは、次に、固定しながら熱処理を行う。これにより、熱固定された延伸配向シートが得られる。熱固定することで、熱成形時のシートだれを防止し、更に成形品の耐熱性を付与することができる。

熱固定の程度は、上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートを昇温したときの結晶化融解熱量を ΔH_m 、昇温中の結晶化により発生する結晶化熱量を ΔH_c としたとき、 ΔH_m と ΔH_c との差 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ が、好ましくは $5 \sim 20\text{ J/g}$ 、より好ましくは $7 \sim 20\text{ J/g}$ となるように、さらに、 $\{(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m\}$ が、好ましくは 0.85 以上、より好ましくは 0.90 以上となるように、熱固定温度と処理時間を選択するのがよい。

$(\Delta H_m - \Delta H_c)$ が 5 J/g 未満だと、熱成形用ポリ乳酸系重合体シートに十分な耐熱性を付与することが困難となる傾向にあり、一方、 20 J/g を越えると、熱成形性が不十分となる傾向にある。

さらに、熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの $\{(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m\}$ が 0.85 未満だと、シートに十分な耐熱性を付与できない場合がある。なお、この値の上限は、理論上、 1.0 である。

また、上記熱固定温度は、上記熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物のガラス転移温度(T_g)以上、融解温度(T_m)以下が好ましく、 $T_g + 20^\circ\text{C}$ 以上、 $T_m - 10^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、更に $T_g + 40^\circ\text{C}$ 以上、 $T_m - 20^\circ\text{C}$ 以下が好ましい。

上記熱固定温度が T_g より低いと、十分に結晶化することなく、耐熱性が劣る傾向がある。一方、 T_m より高いと、熱固定中に破断等を生じる傾向がある。

上記の方法で得られる二軸延伸をした熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの縦方向及び横方向の 90°C 30分での収縮率は、 10% 以下が好ましく、 5% 以下がさらに好ましい。収縮率が 10% を越えると、後述する熱成形時に熱収縮しやすく、問題を生じやすい。

上記の方法で得られる熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの厚さは、通常の熱成形技術に使用できる程度の厚さで有れば、特に制限されず、具体的には総厚さが $0.03 \sim 2.0\text{ mm}$ の範囲であることが好ましい。この範囲を外れると、後述する熱成形が困難とな

る場合がある。

上記の方法で得られる熱成形用ポリ乳酸系重合体シートは、熱成形性が適当で、汎用の成形機で熱成形することが可能となる。加熱方法としては、赤外線ヒーター、熱板ヒーター、熱風等により成形温度になるまで予熱し、熱成形することで、プリスター成形物、容器状成形物等を成形する事ができる。

この熱成形の方法としては、真空成形法、プラグアシスト成形法、圧空成形法、雄雌型成形法、成形雄型に沿ってシートを変形した後に、成形雄型を拡張する方法等がある。なお、成形物の形状、大きさ等は用途等に応じて適宜選択することができる。

上記熱成形における熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの成形温度は、下記（１）に示す条件を満たすことが好ましい。

（１）上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートを昇温したとき、ガラス転移温度から上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの成形温度までの温度範囲における融解熱量を ΔH_{mf} としたとき、 $0.005 < \Delta H_{mf} / \Delta H_m < 0.5$ を満たす成形温度。

上記の ΔH_{mf} は、具体的には、図１に示すように、上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートを昇温したときの示差走査熱量測定法（DSC）を用いて得られるチャートにおいて、 ΔH_m を示すピークのうち、ガラス転移温度から成形温度までの温度範囲におけるピークの部分（図１の斜線部分）の融解熱量をいう。

この $\Delta H_{mf} / \Delta H_m$ は、上記したように $0.005 \sim 0.5$ が好ましく、 $0.01 \sim 0.3$ がより好ましい。この範囲を満たすことにより、賦型性もよく、得られる成形品の耐熱性、耐衝撃性も良好である。 $\Delta H_{mf} / \Delta H_m$ が 0.005 未満だと、成形歪みが大きくなり、成形体の耐熱性が不十分となる傾向がある。一方、 $\Delta H_{mf} / \Delta H_m$ が 0.5 を超えると、シート内の配向結晶部分の過半が融解を始めるため、成形性は良くなるものの、シートの配向が崩れ、耐衝撃性の低下を招く傾向がある。

上記 ΔH_m は、B樹脂由来の配向結晶融解熱量であるため、上記 ΔH_{mf} が上記条件となるように熱成形する状況では、上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シート内のA樹脂は、結晶を適度に保持しているB樹脂のマトリックスの内部に、ほぼ熔融状態で存在していると考えられる。

このため、上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの平均D体含有割合と同じ割合を有する単一の結晶性ポリ乳酸系重合体を用いると、融点自体が降下してしまうため、熱成形性が十分でなくなる。

次に、上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの熱成形法を、圧空成形法を例にとって

説明する。

まず、上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの両端を爪付きチェーン等でチャックし、遠赤外線ヒーター炉に導き、シート昇温後、チャックした状態で、上下金型間に導く。次いで、金型を閉じ、加圧成形を行う。その後、得られた成形体を金型外に導いた後、チャックを解放する。これにより、熱成形体を得られる。上記チャックを用いて上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートに緊張を与えながら熱成形を行うことにより、上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの幅方向の収縮のみならず、上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの流れ方向の収縮も実質的に、影響のない程度に防止することができる。

上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートは、ポリ乳酸系重合体から成る層からなるので、製造された熱成形体は、人体等に安全であり、直接食品を入れる容器としても使用できる。

上記の各工程において生じた端材は、上記熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物として再利用することができる。

この発明にかかる熱成形体は、各種商品の展示包装用に広く用いられているブリスター容器、箱形折り曲げ加工品、シェル状包装ケース等として用いることができる、また、コンビニエンスストア等で使用されている惣菜や、野菜、サンドイッチ、弁当等の食品用包装容器として用いることができる。

実施例

以下に実施例及び比較例をあげてこの発明をさらに具体的に説明する。以下に実施例を用いて具体的に説明するが、これらによりこの発明が何ら制限を受けるものではない。まず、この発明における、評価方法を示す。

〔評価方法〕

（１）重量平均分子量

東ソー（株）製：HLC-8120GPCゲルパーミエーションクロマトグラフ装置を用い、以下の測定条件で、標準ポリスチレンで検量線を作製し、重量平均分子量を求めた。

・使用カラム：島津製作所製 Shim-Pack シリーズ（GPC-801C, GPC-804C, GPC-806C, GPC-8025C, GPC-800CP）

・溶媒：クロロホルム

・サンプル溶液濃度：0.2 wt / vol %

- ・サンプル溶液注入量：200 μ l
- ・溶媒流速：1.0 ml/分
- ・ポンプ、カラム、検出器温度：40℃

(2) シート厚み；(株) テクロック製：ダイヤルゲージSM-1201で十点測定を行い、その平均値で厚みとした。単位は μ mである。

(3) 耐熱性

シートから得られた成形体を、熱風オーブンにおいて60℃で30分放置した後、成形体の容積減容率(%)を下記式にて算出し、下記の基準で評価した。

$$\text{容積減容率} = \{1 - (\text{熱処理後の成形体容積} / \text{熱処理前の成形体容積})\} \times 100$$

○：3%を越えないもの

△：6%以下3%以上

×：容積変化率が6%を越えるもの

(4) シートの耐衝撃性

東洋精機(株)製のハイドロショット衝撃試験機(型式HTM-1)を用い、温度23℃で、直径が1/2インチの撃芯を3m/secの速度でシートに衝突させ、破壊に要したエネルギーを算出し、下記の基準で評価した。

○：破壊衝撃値が、20 kg・mm以上

△：10 kg・mm以上20 kg・mm未満

×：10 kg・mm未満

(5) 成形体の耐衝撃性

シートから得られた成形体に水を充填し、開口部をシールして、1mの高さからコンクリート上に落下させ、成形体の破損の有無を調べた。

(6) シートのガラス転移温度(T_g)及び融点(T_m)の測定

JIS-K-7121に基づき、示差走査熱量測定法(DSC)にて昇温速度が10℃/minでシートのガラス転移温度(T_g)及び融点(T_m)を測定した。

(7) 結晶化度の測定

JIS-K-7121に基づき、示差走査熱量測定法(DSC)にて昇温速度が10℃/minで、シート中のポリ乳酸系樹脂に起因する融解熱量(ΔH_m)及び結晶化熱量(ΔH_c)を測定し、下記式によりポリ乳酸系樹脂の結晶化度を算出した。

$$\text{相対結晶化度}(\%) = (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m \times 100$$

また、シートを120℃、4時間熱処理した後の ΔH_m も同様にして測定した。

(8) $\Delta H_m f$ の算出

$\Delta H_m f$ は、上記の示差走査熱量測定法 (DSC) で得られた昇温吸発熱チャートから、 ΔH_m 量と、所定成形温度までの $\Delta H_m f$ を換算し、成形温度を決定した。

(9) ヘーズの測定

JIS K 7105 に基づき測定し、下記の基準で評価した。

○ : 10 % 以下

△ : 10 を超え、20 % 以下

× : 20 % を超える

(10) 成形性

$\phi 100$ mm、深さ 30 mm、絞り比 0.3 の成形金型 (金型温度 60 °C) を用いて圧空成形 (空気圧 : 4 kg / cm²) を行い、成形体の型賦形状態を観察し、3 段階で評価を行った。

○ : 良好な形態の成形体が形成されている

△ : 実用可能なレベル程度

× : 不良形状となる

なお、加熱は、インフラシュタインヒーターを使用した。シートの成形直前温度は、遠赤外線温度計にて測定した。

(11) 総合評価

成形体として、図 2 (a) (b) に示す食品容器、図 2 (c) (d) に示すプリスター容器、図 2 (e) (f) に示すシェル状包装ケースをそれぞれ製造し、それぞれ下記の基準で評価した。

○ : 実用上良好に使用できるもの

△ : 実用可能なレベル程度

× : 実用に適さないもの

[ポリ乳酸系重合体の製造]

(製造例 1)

ピューラックジャパン社製の L-ラクチド (商品名 : PURASORB L) 100 kg に、オクチル酸スズを 15 ppm 添加したものを、攪拌機と加熱装置を備えた 500 リットルバッチ式重合槽に入れた。窒素置換を行い、185 °C、攪拌速度 100 rpm で、60 分間重合を行った。得られた熔融物を、真空ベントを 3 段階備えた三菱重工社製の 40 mm ϕ 同方向 2 軸押出機に供給し、ベント圧 4 torr で脱気しながら、2

00℃でストランド状に押出してペレット化した。

得られたポリ乳酸系重合体（以下、「B1」と称する。）の重量平均分子量は20万であり、L体含有量は99.5%であった。またDSCによる融点は171℃であった。

（製造例2、製造例3）

ピューラックジャパン製L-ラクチド（商品名：PURASORB L）94Kgと同社製DL-ラクチド（商品名：PURASORB DL）6Kgに、オクチル酸スズ15ppm添加し、攪拌機と加熱装置を備えた500Lバッチ式重合槽に入れた。窒素置換を行い、185℃、攪拌速度100rpmで、60分重合を行った。得られた溶融物を、真空ベントを3段備えた三菱重工製40mmφ同方向2軸押出機に供し、ベント圧4torrで脱気しながら、200℃でストランド状に押し出し、ペレット化した。

得られたポリ乳酸系重合体（以下、「B2」と称する。）の重量平均分子量は20万、L体含有量は97.0%であった。また、DSCによる融点は168℃であった。

以下同様に、仕込みL-ラクチドと、DL-ラクチドの量を調整して、重量平均分子量20万、L体含有量94.8%のポリ乳酸系重合体（以下、「B3」と称する。）を調整した。DSCによる融点は165℃であった。

（製造例4、製造例5）

ピューラックジャパン製L-ラクチド（商品名：PURASORB L）80Kgと同社製DL-ラクチド（商品名：PURASORB DL）20Kgに、オクチル酸スズ15ppm添加し、攪拌機と加熱装置を備えた500Lバッチ式重合槽に入れた。窒素置換を行い、185℃、攪拌速度100rpmで、60分重合を行った。得られた溶融物を、真空ベントを3段備えた三菱重工製40mmφ同方向2軸押出機に供し、ベント圧4torrで脱気しながら、200℃でストランド状に押し出し、ペレット化した。

得られたポリ乳酸系重合体（以下、「A1」と称する。）の重量平均分子量は20万、L体含有量は89.7%であった。

以下同様に、仕込みL-ラクチドと、DL-ラクチドの量を調整して、重量平均分子量20万、L体含有量79.6%のポリ乳酸系重合体（以下、「A2」と称する。）を得た。ともに、DSCによる結晶融点は存在せず、非晶であることを確認した。

（製造例6）

ピューラックジャパン製L-ラクチド（商品名：PURASORB L）85Kgと同社製DL-ラクチド（商品名：PURASORB DL）15Kgに、オクチル酸スズ15ppm添加し、攪拌機と加熱装置を備えた500Lバッチ式重合槽に入れた。窒

素置換を行い、185℃、攪拌速度100rpmで、60分重合を行った。得られた溶融物を、真空ペントを3段備えた三菱重工製40mmφ同方向2軸押出機に供し、ペント圧4torrで脱気しながら、200℃でストランド状に押し出し、ペレット化した。

得られたポリ乳酸系重合体（以下、「C」と称する。）の重量平均分子量は20万、L体含有量は92.6%であった。また、DSCによる結晶融点は、131℃であった。

以上の各製造例によって得られたポリ乳酸系重合体のデータをまとめて表1に示す。

表1

ポリ乳酸系重合体		D体の割合 (%)	L体の割合 (%)	重量平均分子量	ガラス転移温度	融点 (°C)	結晶性	ΔHm(*1) (J/g)
A樹脂	A1	10.3	89.7	200,000	53	—	非晶性	0
	A2	20.4	79.6	200,000	52	—	非晶性	0
B樹脂	B1	0.5	99.5	200,000	56	178	高結晶性	50
	B2	2.0	98.0	200,000	56	162	高結晶性	42
	B3	5.2	94.8	200,000	56	145	中結晶性	35
その他	C	7.4	92.6	200,000	53	131	低結晶性	13

*1:各製造法で得られたペレットを120℃、4時間熱処理した後のΔHmを示す。

（実施例1～5、比較例1～4）

表2に示すA樹脂とB樹脂とを十分に乾燥し、表2に示す量を混合した。さらに、乾燥した平均粒径1.4μmの粒状シリカ（商品名：サイシリア100、富士シリシア化学（株）製）をA樹脂とB樹脂の合計100重量部に対し0.1重量部を混合して、25mmφの同方向2軸押し出し機にてストランド状に押し出した。そして、水冷の後、ペレタイザーにて2mm長にカットし、ポリ乳酸系重合体組成物のペレットを得た。得られたペレットを120℃4時間エージング後に、DSCにて、結晶融解熱量ΔHmを測定したところ、表2に示すデータとなった。

次いで、得られたペレットを十分乾燥した後、75mmφ同方向押出機にて210℃でコートハンガー式の口金よりシート状に押し出した。この共押し出しシートを約43℃のキャストイングロールにて急冷し、未延伸シートを得た。続いて得られたシートを、三菱重工業（株）製：フィルムテンターを用い、温水循環式ロールと接触させつつ赤外線ヒーターを併用して75℃に加熱し、周速差ロール間で縦方向に2.0倍、次いでこの縦延伸シートをクリップで把持しながらテンターに導き、シート流れの垂直方向に75℃で2.8倍に延伸した後、135℃で約30秒間緊張間熱処理し、300μm厚みのシートを作成した。得られたシートの90℃30分オープンでの収縮率は、P方

向、V方向ともに5%以下で、良好な耐熱寸法安定性を示した。さらに、得られたシートをDSCにて、 ΔH_m 、 ΔH_c 、 T_g 及び T_m を測定した。

そして、得られたシートを145℃に予熱した後、 $\phi 100$ mm、深さ30 mm、絞り比0.3の成形金型（金型温度60℃）を用いて圧空成形（空気圧：4 kg/cm²）を行った。

上記の各工程において、上記の測定及び評価を行った。その結果を表2に示す。

表 2

			実施例					比較例			
			1	2	3	4	5	1	2	3	4
ポリ乳酸系重合体	A樹脂	(重量部)	A1	A1	A1	A1	A2	A1	A1	A1	A1
		D%	100	100	100	100	100	100	100	0	0
			10.3	10.3	10.3	10.3	20.4	10.3	10.3	10.3	10.3
	B樹脂	(重量部)	B1	B1	B1	B3	B3	B1	B1	B3	
		D%	100	50	30	20	200	200	10	100	
			0.5	0.5	0.5	5.2	5.2	0.5	0.5	5.2	
	その他の樹脂	(重量部)									C
		D%									100
組成物	平均D%		5.4	7.0	8.0	9.5	10.3	3.8	9.4	5.2	7.4
	T_g (°C)		56	56	55	53	53	56	53	56	53
	T_m (°C)		177	176	176	144	145	178	176	145	131
	$\Delta H_m(*1)$ (J/g)		25	17	12	6	23	33	5	35	13
シート	延伸熱固定温度 (°C)		135	135	120	120	135	135	90	135	120
	厚み (mm)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ヘーズ		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐衝撃性		○	○	○	△	△	○	×	○	△
	T_g (°C)		56	56	55	53	53	56	53	56	53
	T_m (°C)		177	177	177	145	145	178	177	145	131
	ΔH_m (J/g)		23	15	11	5	22	11	4	45	13
	ΔH_c (J/g)		2.5	1.0	0.5	0.2	1.0	2.0	0.8	2.0	1.4
	$\Delta H_m - \Delta H_c$		20	14	10	5	20	29	3	43	12
	$(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$		0.9	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.8	0.95	0.9
	成形時シート温度 (°C)		145	145	145	120	120	145	120	130	110
	$\Delta H_{mf} / \Delta H_m$		0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1	0.4	0.3
熱成形体	成形印加圧空圧 (kg/cm ²)		4	4	4	4	4	4	4	4	4
	成形性		△	△	○	○	△	×	×	×	○
	透明性		○	○	○	○	○	—	○	—	○
	耐衝撃性		○	○	○	△	○	—	×	—	△
	耐熱性		○	○	△	△	○	—	×	—	×
	総合評価	ブリスト容器	○	○	○	△	△	×	×	×	×
		食品容器	△	○	○	△	△	×	×	×	×
		シール状包装ケース	△	○	○	△	△	×	×	×	×

* 1: 120℃、4時間の熱処理後の ΔH_m を示す。

産業上の利用の可能性

この発明にかかる熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物は、実質的に非晶性のポリ乳酸系重合体と結晶性のポリ乳酸系重合体の混合物を用いるので、結晶性のポリ乳酸系重合体が有する耐衝撃性及び耐熱性を発揮することができると共に、非晶性のポリ乳酸系重合体により、柔軟性が付与され、熱成形時の成形加工性が良好となる。

また、この発明にかかるポリ乳酸系重合体組成物から得られる成形用シート及びその熱成形体は、耐衝撃性、耐熱性、透明性に優れている。

さらに、この発明にかかる熱成形体は、プリスター容器、食品容器、シェル状包装ケース等広範囲に使用可能である。

請 求 の 範 囲

1. 実質的に非晶性のポリ乳酸系重合体と結晶性のポリ乳酸系重合体の混合物であって、非晶性ポリ乳酸系重合体の割合が、結晶性ポリ乳酸の重合体量の50%より多い熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物。
2. 上記実質的に非晶性のポリ乳酸系重合体は、L-乳酸とD-乳酸の含有率（L体（%）：D体（%））が92：8～8：92であり、上記結晶性のポリ乳酸系重合体は、L-乳酸とD-乳酸の含有率（L体（%）：D体（%））が94：6以上、又は6：94以下であり、この実質的に非晶性のポリ乳酸系重合体100重量部に対し、この結晶性のポリ乳酸系重合体を10～200重量部を含有させた請求項1に記載の熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物を用いた熱成形用ポリ乳酸系重合体シート。
3. シートを昇温したときの結晶化融解熱量 ΔH_m 、及びこの昇温中の結晶化により発生する結晶化熱量 ΔH_c としたとき、 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ が5～20 J/g、かつ、 $\{(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m\}$ が0.85以上である請求項2に記載の熱成形用ポリ乳酸系重合体シート。
4. 上記実質的に非晶性のポリ乳酸系重合体及び上記結晶性のポリ乳酸系重合体の合計量100重量部に対して、ポリ乳酸系重合体以外の脂肪族ポリエステルを0.1～10重量部含む熱成形用ポリ乳酸系重合体組成物を用いた請求項2又は3に記載の熱成形用ポリ乳酸系重合体シート。
5. 請求項2乃至4のいずれかに記載の熱成形用ポリ乳酸系重合体シートを用いて下記（1）の条件を満たす成形温度で熱成形して得られる熱成形体。
（1）上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートを昇温したとき、ガラス転移温度から上記熱成形用ポリ乳酸系重合体シートの成形温度までの温度範囲における融解熱量を ΔH_{mf} としたとき、 $0.005 < \Delta H_{mf} / \Delta H_m < 0.5$ を満たす成形温度。

図 1

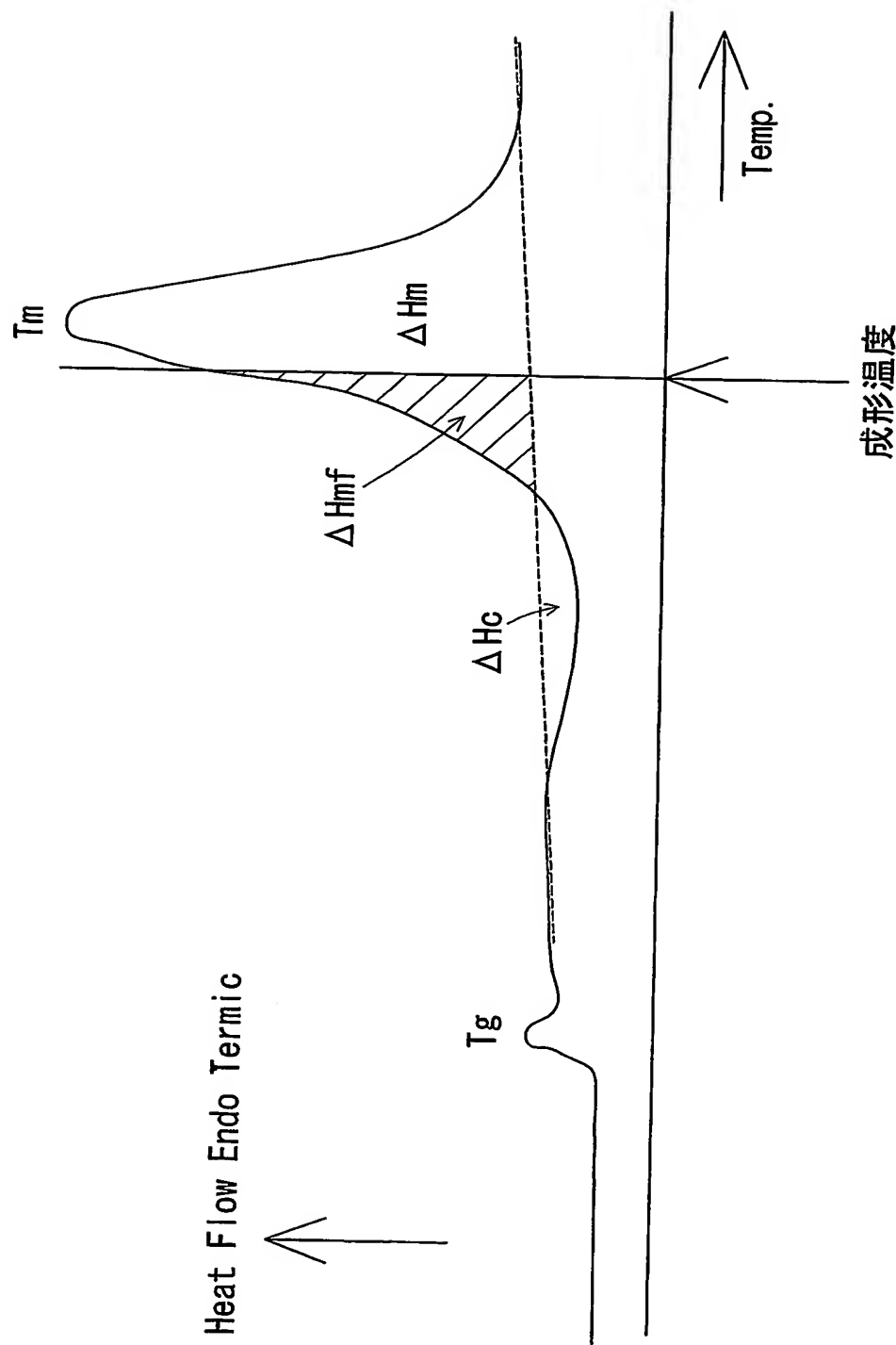
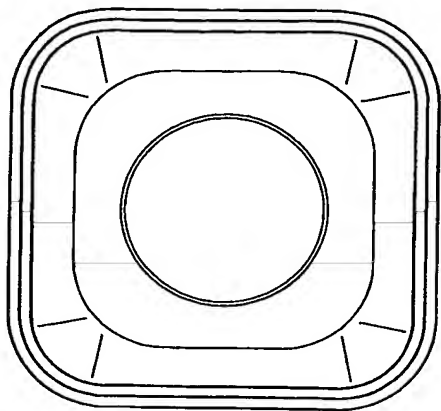
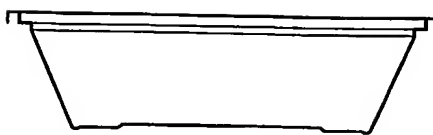


図 2

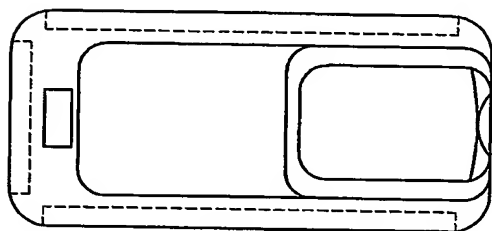
(a)



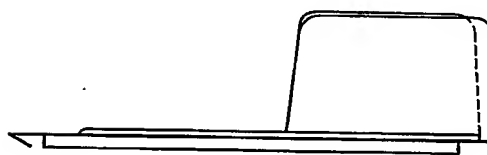
(b)



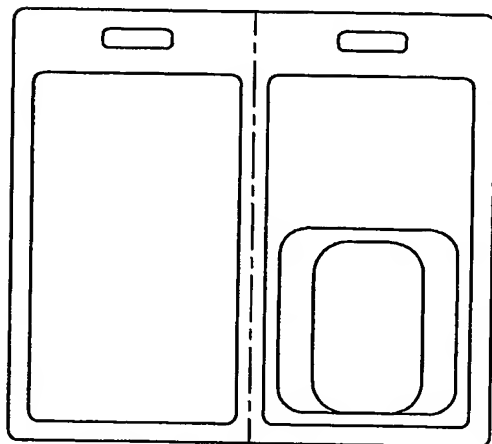
(c)



(d)



(e)



(f)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L67/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-155197 A (Unitika Ltd.), 28 May, 2002 (28.05.02), Column 1, lines 2 to 7; column 2, lines 30 to 35; column 4, lines 12 to 18; column 7, lines 32 to 48 (Family: none)	1 2-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 January, 2004 (27.01.04)

Date of mailing of the international search report
10 February, 2004 (10.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L 67/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L 67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-155197 A (ユニチカ株式会社) 2002.05.28、第1欄第2-7行、第2欄第30-35 行、第4欄第12-18行、第7欄第32-48行 (ファミリーな し)	1 2-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.01.2004

国際調査報告の発送日

10.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡

4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456